

ZUR LAGE DER P=S-VALENZSCHWINGUNG UND ZUM ALKYLIERUNGSVERHALTEN VON THIOPHOSPHINSÄUREAMIDEN

J. BÖDEKER

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen den 14. November 1972)

SUMMARY

The range of the $\nu(\text{P}=\text{S})$ -absorption of thiophosphinic amides has been determined by an IR spectroscopic investigation of 30 derivatives. The band position of alkylated compounds can be used as a criterion for discerning between *S*- and *N*-alkylation. Diphenyl- and dimethylthiophosphinic amide react with methyl iodide to give isolable *S*-methylphosphonium salts. On the other hand the anion of dimethylthiophosphinic anilide is alkylated at the nitrogen atom of the ambivalent system.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch IR-spektroskopische Untersuchung von 30 Thiophosphinsäureamiden wurde ein Erwartungsbereich der $\nu(\text{P}=\text{S})$ -Absorptionsbande dieser Verbindungsklasse festgelegt. Die Bandenlage in den Alkylierungsprodukten kann als Kriterium zur Unterscheidung zwischen *S*- und *N*-Alkylierung verwendet werden. Diphenyl- und Dimethylthiophosphinsäureamid reagieren mit Methyljodid zu isolierbaren *S*-Methyl-phosphoniumsalzen. Das Anion des Dimethylthiophosphinsäureanilids wird hingegen am Stickstoffatom des ambivalenten Systems alkyliert.

EINLEITUNG

Das Reaktionsverhalten der Thiophosphorylamidogruppe bei der Alkylierung ist mehrfach untersucht worden¹⁻⁴. Alle Ergebnisse stimmen darin überein, dass der Alkylrest an das Schwefelatom tritt. *S*-Alkylphosphoniumsalze konnten jedoch nur dann isoliert werden, wenn das Phosphoratom keine zur Entalkylierung neigenden Alkoxygruppen trug. Weniger Angaben sind über das Verhalten der Anionen von Thionphosphorsäureamiden verfügbar. Nach Miller und O'Leary werden Anionen der *O,O*-Diäthylthionphosphorsäureamide mit Methyljodid und anderen Alkylierungsmitteln praktisch ausschliesslich am Stickstoffatom alkyliert⁵. Schmidpeter und Mitarbeiter stellten hingegen fest, dass die Anionen von Bisthiophosphinylimiden von Methyljodid am Schwefel unter Bildung *S,S'*-dimethylierter Kationen angegriffen werden^{6,7}.

Wir wählten bei unseren Untersuchungen zum ambivalenten Verhalten der Thioamidgruppe des Phosphors Thiophosphinsäureamide als Modellsubstanzen,

da bei ihnen auf Grund des Vorliegens zweier stabiler P-C-Bindungen die Möglichkeiten für Neben- und Folgereaktionen weitgehend eingeschränkt sind. In dieser Arbeit wird über Alkylierungen von einfachen Thiophosphinsäureamiden und ihren Anionen, sowie damit im Zusammenhang unternommene IR-spektroskopische Untersuchungen über die Lage der P=S-Valenzschwingung berichtet.

ZUR LAGE DER $\nu(\text{P}=\text{S})$ -ABSORPTION IN THIOPHOSPHINSÄUREAMIDEN

Die in der Literatur vereinzelt zu findenden Angaben zur Valenzabsorption der P=S-Gruppe in Thiophosphinsäureamiden lassen bis heute keine Systematisierung und sichere Verwendung zur Strukturdiagnose zu⁸⁻¹¹. Wir haben daher 30 Thiophosphinsäureamide IR-spektroskopisch untersucht und sind zu folgenden Ergebnissen gekommen (Tabelle 1).

TABELLE 1

$\nu(\text{P}=\text{S})$ -ABSORPTIONSBEREICHE VON THIOPHOSPHINSÄUREAMIDEN $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{NHR}'$

R	R'	$\nu(\text{P}=\text{S})$ -Bereich (cm^{-1})
CH_3	H, CH_3 , cyclo- C_6H_{11} , C_6H_5 , <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, <i>p</i> - ClC_6H_4 , 2-Pyridyl, 2-Pyrimidyl, 2-Thiazolyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CS}$, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})$	565-598
C_2H_5	H, C_6H_5 , <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, <i>p</i> - ClC_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$	572-585
C_6H_5	H, CH_3 , C_6H_5 , 2-Thiazolyl, CH_3CO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCS}$, <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCS}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$	610-653 (Dublett)

P,P-Dialkylthiophosphinsäureamide absorbieren im Bereich 565-598 cm^{-1} , wobei die Bande der Äthylverbindungen in der Regel bei etwas niedrigeren Wellenzahlen liegt als die vergleichbarer Methyl-derivate. *P,P*-Diphenylthiophosphinsäureamide zeigen zwischen 610 und 653 cm^{-1} ein charakteristisches Dublett. Die Lage der P=S-Bande wird demnach in erster Linie durch die unmittelbar am Phosphor haftenden Gruppen beeinflusst; die Substitution am Stickstoff ist, trotz grosser Variationsbreite, nur von sekundärer Bedeutung.

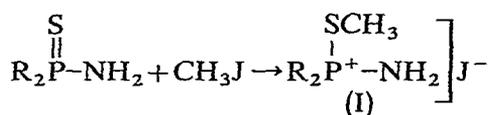
Die Zuordnung der Banden, die ausnahmslos von mittlerer bis starker Intensität sind, ergab sich einmal aus Vergleichen mit den IR-Spektren analoger P=O-Verbindungen und zum anderen durch Vergleiche mit den Spektren der Ni-Chelate von Thiophosphinyl-thioacyl-imiden¹² und Thiophosphinylthioharnstoffen¹³. Die betreffenden Banden sind in den P=O-Vergleichsverbindungen nicht vorhanden und in den Ni-Chelaten durch die Donorfunktion des Schwefelatoms der Thiophosphinylgruppe um 20-40 cm^{-1} bathochrom verschoben. Eine zweite Absorption in einem höheren Frequenzbereich (siehe Lit. 4, 8, 9) konnte nicht nachgewiesen werden.

Von den beiden Banden der *P,P*-Diphenylthiophosphinsäureamide ist offenbar nur die höherfrequente (625-653 cm^{-1}) der P=S-Valenzschwingung zugehörig, da nur sie in den P=O-Vergleichsspektren völlig fehlt und bei der Chelatisierung

nach kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Die langwelligere Satellitenbande (meist zwischen 610 und 620 cm^{-1}) nimmt hingegen in den Vergleichsspektren nur in ihrer Intensität sehr stark ab. Da sie auch in *P,P*-Dialkylthiophosphinsäureaniliden intensitätsschwach auftritt, in Thiophosphinsäureamiden ohne Phenylrest aber nicht vorhanden ist, kann man annehmen, dass es sich bei dieser Bande um eine Grundabsorption des Phenylringes handelt (in-plane-Ringdeformation; Charakteristik: $B_1 \omega_{23}^{14,15}$), die durch die Nachbarstellung der P=S-Gruppe bedeutend an Intensität gewinnt und so eine Zugehörigkeit vortäuscht.

ALKYLIERUNG VON THIOPHOSPHINSÄUREAMIDEN

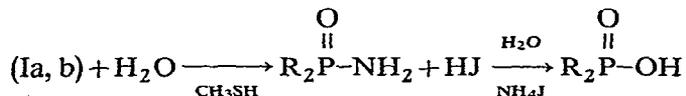
Die Alkylierung *N*-unsubstituierter Thiophosphinsäureamide mit Methyljodid verläuft glatt unter Bildung von Methylmercaptophosphoniumsalzen.



R	$\nu(\text{P}-\text{S}-(\text{C}))$	$\Delta\nu(\text{P}=\text{S}) (\text{cm}^{-1})$
(Ia) CH_3	507	65
(Ib) C_6H_5	570	57

Die *S*-Methylierung folgt aus der Verschiebung der P=S-Bande nach längeren Wellen im IR-Spektrum und der Methylmercaptanentwicklung bei der hydrolytischen Spaltung. Infolge der höheren Bindungsordnung der P-S-Valenz in den Phosphoniumsalzen im Vergleich zu einer entsprechenden P-S-Bindung mit ungeladenem Phosphoratom sind die beobachteten Verschiebungen von 65 und 57 cm^{-1} erwartungsgemäss geringer als bei der formal vollständigen Umwandlung der P=S-Doppelbindung von Thiophosphinsäureamiden in eine P-S-Einfachbindung. Bei der Methylierung zweier *N*-H-acider Thiophosphinsäureamide mit Diazomethan zu Imidothiophosphinsäure-*S*-methylestern stellten wir ein Absinken der P=S-Bande um 92 resp. 78 cm^{-1} fest¹⁶.

Die erhaltenen Phosphoniumsalze zersetzen sich beim Stehen an der Luft. In Wasser tritt momentan Hydrolyse zu Methylmercaptan, Ammoniumjodid und entsprechender Phosphinsäure ein.

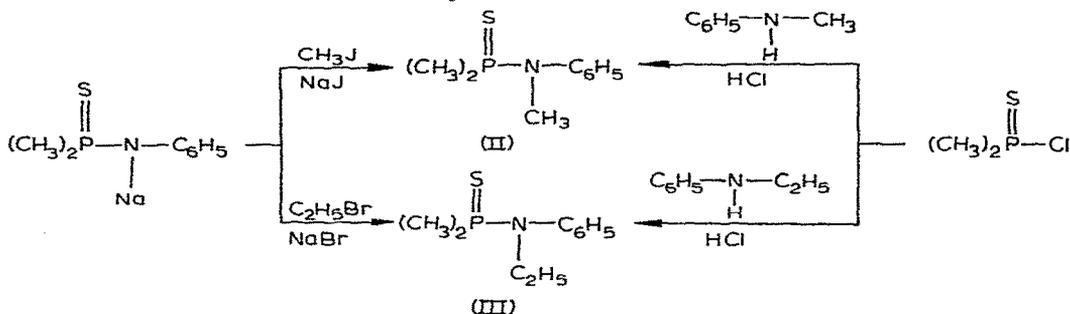


Spontane Solvolyse ist auch in absolutem Äthanol zu beobachten, weshalb sich Alkohole als Lösungsmittel für derartige Alkylierungen verbieten.

Beim Ersatz von H gegen Aryl- oder Acylreste am Stickstoffatom ist ein deutliches Absinken der Reaktivität der Thioamidgruppe feststellbar; Diphenylthiophosphinsäureanilid konnte beispielsweise unter den gewählten Bedingungen (überschüssiges Methyljodid, mehrstündiges Stehen bei Raumtemperatur) nicht methyliert

werden. In diesem Zusammenhang sei auf den Befund von Burn und Cardogan hingewiesen, wonach Diäthoxythionphosphorsäure-*p*-toluidid mit *n*-Propyljodid viermal langsamer reagiert als die *N*-unsubstituierte Verbindung¹.

Die Anionen *N*-arylsubstituierter Thiophosphinsäureamide sollten gute Chancen bieten, *S*- und/oder *N*-Monoalkylverbindungen zu gewinnen. Einmal dürfte auf Grund des desaktivierenden Einflusses des Phenylrestes eine geringere Bereitschaft primär entstehender Monoalkylverbindungen bestehen, zu Phosphoniumsalzen weiterzureagieren, zum anderen wird die alternative Dialkylierung zu *N,N*- bzw. *N,S*-Dialkylprodukten ausgeschlossen. Bei den Reaktionen des Na-Salzes von Dimethylthiophosphinsäureanilid mit Methyljodid und Äthylbromid erhielten wir in der Tat Verbindungen, die nur einen Alkylrest im Molekül enthalten. Anders als bei den neutralen Thiophosphinsäureamiden (s.o.) tritt die Alkylgruppe hier an das Stickstoffatom des ambivalenten Systems.



Die Struktur beider Verbindungen folgt aus dem Vorhandensein der P=S-Valenzschwingung im angegebenen Erwartungsbereich ((II): 583 cm^{-1} ; (III): 584 cm^{-1}) sowie aus Vergleichen mit authentischen Präparaten. Diese wurden auf herkömmliche Weise¹⁷ aus Dimethylthiophosphinsäurechlorid und *N*-Methyl- bzw. *N*-Äthyl-anilin gewonnen. Unsere Ergebnisse über das Verhalten einfacher Thiophosphinsäureamide bei der Alkylierung stimmen prinzipiell mit denjenigen der Thionphosphorsäureesteramide überein. Danach kehrt sich die Nucleophiliesequenz der Thioamidgruppe des Phosphors beim Übergang von der neutralen Verbindung ($S > N$) zum Anion ($N > S$) um. Diese Umkehrung wird bei kinetisch gesteuerten Alkylierungen von Thiocarbonsäureamiden in der Regel nicht beobachtet. Sowohl die Thioamide selbst als auch ihre Alkalisalze reagieren bevorzugt am Schwefelatom¹⁸⁻²⁰. Die grössere nucleophile Potenz des Stickstoffs in den Anionen der *P*-Thioamide könnte mit einer stärkeren Lokalisation der negativen Ladung am Stickstoffatom infolge eines geringen mesomeren Valenzausgleichs über die *d*-Orbitale des tetraedratischen Phosphoratoms erklärt werden.

EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden mit einem UR20-Gerät der Fa. VEB Carl Zeiss Jena von KBr-Presslingen der Verbindungen aufgenommen (Phosphoniumsalze in Nujol). Von einem grossen Teil der Verbindungen wurden ausserdem Spektren ihrer Chloroform-Lösungen aufgenommen. In ihnen zeigt sich nur eine geringe Lageverschiebung der P=S-Bande (zwischen 1 und 8 cm^{-1} nach kürzeren Wellen).

Dimethyl-methylmercapto-amino-phosphoniumjodid (Ia)

1.09 g (0.01 Mol) Dimethylthiophosphinsäureamid wurden unter Feuchtigkeitsausschluss mit 10 ml Methyljodid versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde scharf abgesaugt und mehrmals mit heissem wasserfreiem Benzol gewaschen. Ausb. 1.3 g (52%). Farbloses Pulver, das sich oberhalb 100° allmählich zersetzt. Beim Stehenlassen an der Luft tritt rasch Zersetzung unter bräunlicher Verfärbung und Methylmercaptanabspaltung ein. (Gef.: N, 5.84. C₃H₁₁JNPS ber.: N, 5.58%.)

Diphenyl-methylmercapto-amino-phosphoniumjodid (Ib)

2.33 g (0.01 Mol) Diphenylthiophosphinsäureamid wurden in 10 ml Methyljodid gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluss 2 Stdn. stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit heissem, wasserfreiem Benzol gewaschen. Ausb. 2.6 g (70%). Farbloses Pulver, Schmp. 115–117° (Zers.). Die Verbindung ist deutlich stabiler als (Ia) und zersetzt sich nur langsam an der Luft. (Gef.: N, 3.79. C₁₃H₁₅JNPS ber.: N, 3.73%.)

Hydrolyse: 0.75 g (0.002 Mol) (Ib) wurden in 10 ml Wasser aufgeschlämmt. Unter Methylmercaptanentwicklung löste sich das Phosphoniumsalz allmählich auf. Gleichzeitig begann die Abscheidung von Diphenylphosphinsäure, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt wurde. Ausb. 0.36 g (83%). Identifizierung nach dem Umfällen aus NaOH/HCl durch Schmelzpunkt (188–190°) und Mischschmelzpunkt (ohne Depression) mit authentischem Material. Die saure Hydrolysenlösung ergab nach dem Einengen 0.25 g Ammoniumjodid.

Dimethylthiophosphinsäure-N-methyl-anilid (II)

(a) 1.85 g (0.01 Mol) Dimethylthiophosphinsäureanilid wurden mit 0.45 g (0.0115 Mol) fein gemörsertem Natriumamid in 50 ml wasserfreiem Dioxan durch einstündiges Rühren in das Na-Salz überführt. Die Lösung wurde anschliessend mit 2.13 g (0.015 Mol) Methyljodid versetzt und 3 Stdn. unter Rühren auf 60–70° erwärmt. Der Niederschlag (NaJ) wurde abgesaugt, die Reaktionslösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand (teilweise schmierig) mehrfach mit warmem Petroläther ausgezogen. Nach dem Abdunsten erhielt man farblose Kristalle von (II). Ausbeute: 1.25 g (63%). Schmp. 78–79° (Benzin 60–70). (Gef.: C, 54.33; H, 7.09; N, 7.35. C₉H₁₄NPS ber.: C, 54.27; H, 7.08; N, 7.04%.)

(b) 1.3 g (0.01 Mol) Dimethylthiophosphinsäurechlorid und 2.14 g (0.02 Mol) N-Methyl-anilin wurden 15 Min in trockenem Benzol zum Sieden erhitzt, die Lösung im Vakuum eingedampft und der verbliebene Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Ausb. 1.05 g (53%); Schmp. 77–79°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach (a) erhaltenen Produkt ist ohne Depression. Die IR-Spektren beider Verbindungen sind identisch.

Dimethylthiophosphinsäure-N-äthyl-anilid (III)

Die Äthylierung erfolgte analog der oben unter (a) beschriebenen Darstellung von (II). Ansatz: 1.85 g (0.01 Mol) Dimethylthiophosphinsäureanilid; 0.45 g (0.0115 Mol) Natriumamid; 1.64 g (0.015 Mol) Äthylbromid. Ausb. 1.43 g (67%). Farblose Kristalle, Schmp. 72–73.5° (Benzin 60–70). (Gef.: C, 56.30; H, 7.44; N, 6.54. C₁₀H₁₆NPS ber.: C, 56.34; H, 7.56; N, 6.57%.)

Die durch Umsetzung von Dimethylthiophosphinsäurechlorid mit N-Äthyl-

anilin erhaltene Verbindung vom Schmp. 71–73° ist analytisch und IR-spektroskopisch mit dem Äthylierungsprodukt identisch.

DANK

Der Verfasser dankt Herrn Doz. Dr. G. Tomaschewski und seinen Mitarbeitern für die Überlassung der IR-Spektren einiger Diphenylphosphinsäureamidderivate.

LITERATUR

- 1 A. J. Burn und J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5532.
- 2 H. Tolkmith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3246.
- 3 A. Schmidpeter, B. Wolf und K. Düll, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 737.
- 4 A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch.*, B, 24 (1969) 179.
- 5 B. Miller und T. P. O'Leary, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3382.
- 6 A. Schmidpeter und H. Groeger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 106.
- 7 A. Schmidpeter, H. Brecht und J. Ebeling, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3902.
- 8 R. A. Chittenden und L. C. Thomas, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1679.
- 9 H. H. Sisler und N. L. Smith, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 611.
- 10 G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie und D. S. Payne, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1543.
- 11 A. Schmidpeter und H. Groeger, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3052; 1. c.^{4,6}
- 12 J. Bödeker und H. Zärtner, *Z. Chem.*, im Druck.
- 13 J. Bödeker, *Z. Chem.*, 11 (1971) 463.
- 14 D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 15 E. W. Schmid, J. Brandmüller und G. Nonnenmacher, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 726.
- 16 J. Bödeker und H. Zärtner, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 17 *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Bd. 12/1, S. 263.
- 18 O. Wallach, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 11 (1878) 1590.
- 19 A. Bernthsen, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 197 (1879) 341.
- 20 R. Boudet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1951) 846.